

3552056

PI Acc No: 2001-036262/200105

RAM Acc No: C01-011014

**Polymerization catalyst for polyester manufacture useful as fiber for cloths, industrial material, sheet, bottle and engineering plastics, comprises aluminum compound and metal compound**

Patent Assignee: TOYOBKO KK (TOYM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week
2000302854	A	20001031	JP 99112540	A	19990420	200105 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99112540 A 19990420

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

2000302854 A 7 C08G-063/84

Abstract (Basic): JP 2000302854 A

**NOVELTY** - A polyester polymerization catalyst comprises an aluminum compound and a metal compound.

**DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS** are also included for the following: (i) polyester; and (ii) manufacture of polyester using the catalyst.

**USE** - For manufacture of polyester (claimed) useful as fiber for cloths, industrial materials, films, sheet, bottle and engineering plastics. The polyester is used in coating material and in adhesives.

**ADVANTAGE** - The polycondensation catalyst is novel and is manufactured economically. The obtained catalyst has good physical properties and quality due to elimination of antimony compound catalyst. The new catalyst has improved catalytic activity.

pp; 7 DwgNo 0/0

Technology Focus:

**TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Compounds:** The metal compound in the catalyst is a compound of lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, indium, thallium, germanium, tin, lead, bismuth, scandium, yttrium, zirconium, hafnium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, ruthenium, rhodium, palladium, tellurium and/or silver, preferably lithium, magnesium, thallium, lead, manganese, iron, nickel, copper and/or zinc.

**Related Terms:** CATALYST; POLYESTER; MANUFACTURE; USEFUL; CLOTH; INDUSTRIAL; MATERIAL; SHEET; BOTTLE; ENGINEERING; PLASTICS; COMPRISE; COMPOUND; METAL; COMPOUND

Entered Class: A23

International Patent Class (Main): C08G-063/84

International Patent Class (Additional): C08G-063/83; C08G-063/85

Trade Segment: CPI

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-302854

(P2000-302854A)

(43)公開日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 G 63/84  
63/83  
63/85

識別記号

F I

C 08 G 63/84  
63/83  
63/85

テーマコード(参考)

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-112540

(22)出願日

平成11年4月20日 (1999.4.20)

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 中嶋 孝宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 形舞 祥一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 奥原 宗和

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル重合触媒、これを用いて製造されたポリエステルおよびポリエステルの製造方法

(57)【要約】

【課題】 アンチモン化合物以外の新規の重締合触媒、お  
よびこれを用いて製造されたポリエステルを提供する。

【解決手段】 ポリエステルを製造するに際し、重締合触  
媒として、アルミニウム化合物とそれ以外の金属化合物  
とかなる新規の触媒を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム化合物とそれ以外の金属化合物とからなるポリエステル重合触媒。

【請求項2】金属化合物が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、錫、鉛、ビスマス、スカンジウム、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、テルル、銀からなる群より選ばれる一種以上の金属化合物である請求項1記載のポリエステル重合触媒。

【請求項3】金属化合物が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、タリウム、鉛、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛からなる群より選ばれる一種以上の金属化合物である請求項1記載のポリエステル重合触媒。

【請求項4】金属化合物が、リチウム、マグネシウム、タリウム、鉛、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛からなる群より選ばれる一種以上の金属化合物である請求項1記載のポリエステル重合触媒。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項6】請求項1～4のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル重合触媒、これを用いて製造されたポリエステルおよびポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いない新規のポリエステル重合触媒、これを用いて製造されたポリエステルおよびポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

【0003】PETは、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレンギリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PETに黒ずみや異物が発生するとい

う問題点を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないポリエステルが望まれている。

【0004】重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

【0005】三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタネットがすでに提案されているが、これを用いて製造されたPETは著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

【0006】このような、テトラアルコキシチタネットを重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネットをコバルト塩およびカルシウム塩と一緒に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネットをコバルト化合物と一緒に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの提案では、テトラアルコキシチタネットを重縮合触媒として用いたときのPETの着色は低減されるものの、一方PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0007】三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒でかつ、テトラアルコキシチタネットを用いたときのような問題点を克服する重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。

【0008】また従来、金属触媒を複数組み合わせても、それらの触媒活性を足し合わせた以上の触媒活性を持たせることはできていなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、特定の金属化合物を組み合わせることによって、それらの触媒活

性を足し合わせた以上の触媒活性を持たせることができるようにすることを見いたした。本発明の重総合触媒を用いると、アンチモン化合物を用いない品質に優れたポリエステルを得ることができる。

【0011】すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウム化合物とそれ以外の金属化合物とからなるポリエステル重合触媒、これを用いて製造されたポリエステルおよびポリエステルの製造方法を提供する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重総合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供するものである。本発明の重総合触媒は、アルミニウム化合物とそれ以外の金属化合物とからなるポリエステル重合触媒である。

【0013】本発明の金属化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、錫、鉛、ビスマス、スカンジウム、イットリウム、ジルコニアム、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、バラジウム、テルル、銀などの金属化合物からなる群より選ばれる一種以上の金属化合物が挙げられる。

【0014】これらの金属化合物のうち、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、タリウム、鉛、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛の金属化合物からなる群より選ばれる一種以上の金属化合物が好ましい。

【0015】さらに、リチウム、マグネシウム、タリウム、鉛、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛の金属化合物からなる群より選ばれる一種以上の金属化合物がとくに好ましい。

【0016】これらの金属化合物としては特に限定はされないが、例えば、これらの金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔥酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ベンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物、金属などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

【0017】これらの金属化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $1 \times 10^{-6}$ ～0.1モルが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-6}$ ～0.05モルである。

【0018】本発明のアルミニウム化合物としては特に限定はされないが、例えば、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔥酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムn-プロポキサイド、アルミニウムiso-プロポキサイド、アルミニウムn-ブトキサイド、アルミニウムt-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジiso-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウム、金属アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩および無機酸塩が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウムがとくに好ましい。

【0019】アルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7}$ ～0.01モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6}$ ～0.005モルである。

【0020】本発明によるポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重総合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重総合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0021】本発明の触媒は、重総合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりに本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても

触媒活性を有する。

【0022】本発明の重総合触媒の添加時期は、重総合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。

【0023】本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム化合物と金属化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

【0024】本発明の重総合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物などの他の重総合触媒を共存させて用いてもよい。

【0025】本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0027】これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3、4、3'、4'—ビフエ

ニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0028】グリコールとしてはエチレングリコール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサンジオール、1、2-シクロヘキサンジオール、1、3-シクロヘキサンジオール、1、4-シクロヘキサンジオール、1、2-シクロヘキサンジメタノール、1、3-シクロヘキサンジメタノール、1、4-シクロヘキサンジメタノール、1、4-シクロヘキサンジエタノール、1、10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4、4'-(ジヒドロキシビスフェノール、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2、5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1、4-ブチレングリコールが好ましい。

【0029】これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエтан、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0030】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0031】環状エステルとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0032】多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0033】本発明のポリエステルは、主たる繰り返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルが好ましい。ここで言う主たる繰り返し単位がアルキレン

ンテレフタレートからなるポリエステルとは、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、主たるグリコール成分がアルキレングリコールからなるものである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0035】主たるグリコール成分のアルキレングリコールとしては、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサンジオール、1、2-シクロヘキサンジオール、1、3-シクロヘキサンジオール、1、4-シクロヘキサンジ

オール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレンジコール、1,12-ドデカジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。また、ジエチレンジコール、トリエチレンジコール、ポリエチレンジコール、ポリトリメチレンジコール、ポリテトラメチレンジコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコール等を含むことができる。

【0036】本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、およびこれらの共重合体が特に好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートがさらに好ましい。

【0037】本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、螢光増白剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの固有粘度(IV)は次のようにして測定した。フェノール／1,1,2,2-テトラクロロエタンの6／4混合溶媒(重量比)を用いて、温度30°Cで測定した。

【0039】(実施例1) ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し、触媒として、酢酸リチウムの5g/1エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリチウムとして0.05mol%となるように加え、次いで、塩化アルミニウムの3g/1エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウムとして0.014mol%加えて、常圧にて245°Cで10分間攪拌した。次いで50分を要して275°Cまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて1mmHg以下としてさらに同温同圧で3時間重総合反応を行った。得られたポリマーの物性

値を表1に示す。

【0040】(実施例2～5および比較例1～4)触媒を変更したこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエスチルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1お

よび表2に示す。

【0041】

【表1】

	触媒	IV (dl/g)
実施例1	酢酸リチウム/0.05mol% 塩化アルミニウム/0.014mol%	0.58
実施例2	酢酸マグネシウム/0.05mol% 塩化アルミニウム/0.014mol%	0.52
実施例3	酢酸マグネシウム/0.05mol% 酢酸アルミニウム/0.05mol%	0.53
実施例4	酢酸マンガン/0.03mol% 酢酸アルミニウム/0.014mol%	0.54
実施例5	酢酸マンガン/0.03mol% 水酸化アルミニウム/0.014mol%	0.55

【0042】

【表2】

	触媒	IV (dl/g)
比較例1	酢酸リチウム/0.05mol%	0.32
比較例2	酢酸マグネシウム/0.05mol%	0.38
比較例3	酢酸マンガン/0.03mol%	0.39
比較例4	塩化アルミニウム/0.014mol%	0.31

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重総合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエスチルが提供される。本発明のポリエスチルは、衣

料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 桑田 光啓

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(7) 000-302854 (P2000-30褶18

Fターム(参考) 4J029 AA01 AA03 AB04 AB05 AC01  
BA02 BA03 BA04 BA05 BB05A  
BB09A BB10A BC05A BC06A  
BD03A BF14A BH02 CA01  
CA02 CA03 CA04 CA05 CA06  
CB04A CB04B CB05A CB06A  
CB10A CC04A CC05A CC06A  
CD01 CD03 CF08 DB13 EG01  
EG02 EG07 EG09 FC03 FC04  
FC05 FC08 FC12 FC35 FC36  
GA13 GA14 GA17 HA01 HA02  
HB01 HB02 HB03A JA011  
JA061 JA111 JA121 JA181  
JA201 JA251 JA261 JB111  
JB131 JB171 JC751 JF021  
JF031 JF041 JF051 JF071  
JF081 JF121 JF131 JF141  
JF151 JF181 JF221 JF241  
JF251 JF261 JF291 JF331  
JF341 JF361 JF371 JF381  
JF421 JF481 JF511 JF541  
JF561 JF571 JF581 KB05  
KD02 KE05 KE06 KE07